

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131390

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08G 59/62
C08K 7/00
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 11-311953

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 02.11.1999

(72)Inventor : KOSEKI SHOKEN

HONDA SHIRO

KUROKI MOTOHIRO

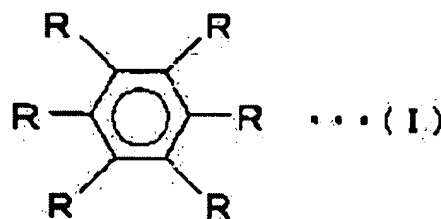
(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition which has high adhesivity to semiconductor members, good storage stability, and excellent chargeability, when molded, and is used for sealing semiconductors, and to provide a semiconductor device sealed with the composition for the sealing.

SOLUTION: This epoxy resin composition for sealing semiconductors, comprising (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) an inorganic filler, and (D) a dihydric phenol compound represented by formula (I),

characterized in that the content of (D) the dihydric phenol compound is 0.01 to 0.5 wt.% based on the total resin composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

³ 1,2-dihydroxybenzene - example
⁴ flame retardance

AN 2001:349140 CAPLUS
 DN 134:367923
 ED Entered STN: 16 May 2001
 TI Storage-stable epoxy resin compositions and semiconductor devices sealed therewith
 IN Koseki, Masayoshi; Honda, Shiro; Kuroki, Motohiro
 PA Toray Industries, Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L063-00
 ICS C08L063-00; C08G059-62; C08K007-00; H01L023-29; H01L023-31
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2001131390	A2	20010515	JP 1999-311953	19991102 <--
PRAI	JP 1999-311953		19991102		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2001131390	ICM	C08L063-00
	ICS	C08L063-00; C08G059-62; C08K007-00; H01L023-29; H01L023-31
	IPCI	C08L0063-00 [ICM,7]; C08L0063-00 [ICS,7]; C08G0059-62 [ICS,7]; C08K0007-00 [ICS,7]; H01L0023-29 [ICS,7]; H01L0023-31 [ICS,7]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-62 [I,A]; C08K0007-00 [I,A]; C08K0007-00 [I,C*]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; H01L0023-28 [I,C*]; H01L0023-29 [I,A]

AB The compns. contain epoxy resins, crosslinking agents, inorg. fillers, and 0.01-0.5% (R1-R6)-substituted benzene (two of R1-R6 groups = OH, the others = H, NH2, alkyl, CO2H). Thus, a composition containing 3,3',5,5'-tetramethylbiphenol diglycidyl ether 4.3, dicyclopentadiene-phenol copolymer 3.7, spherical silica 90.0, 1,2-dihydroxybenzene 0.10 part, and other additives was filled into a Cu frame package by transfer molding to give a product showing good adhesion and solder heat resistance.

ST phenolic epoxy resin packaging semiconductor device; methylbiphenol glycidyl ether dicyclopentadiene phenol packaging; silica hydroxybenzene epoxy resin heat resistance

IT Phenolic resins, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
 (crosslinking agent; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Phenolic resins, uses

RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy, biphenylene group-containing; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Polybenzyls

RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy, hydroxy-containing; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Phenolic resins, uses

RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material

use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(epoxy; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Polybenzyls
RL: MOA (Modifier or additive use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(hydroxy-containing, crosslinking agents; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Phenolic resins, uses
RL: MOA (Modifier or additive use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(naphthol-based, crosslinking agents; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Terpenes, uses
RL: MOA (Modifier or additive use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(phenol adducts, crosslinking agents; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Epoxy resins, uses
RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(phenolic, biphenylene group-containing; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Epoxy resins, uses
RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(phenolic; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Epoxy resins, uses
RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polybenzyl-, hydroxy-containing; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT Crosslinking agents
Electronic packaging materials
Heat-resistant materials
Semiconductor devices
(storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT 9003-35-4, Formaldehyde-phenol copolymer
RL: MOA (Modifier or additive use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(crosslinking agent; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT 108-95-2D, Phenol, terpene adducts, uses 1965-08-8
RL: MOA (Modifier or additive use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(crosslinking agents; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT 9016-83-5D, Cresol-formaldehyde copolymer, glycidyl ether 30420-31-6D, Dicyclopentadiene-phenol copolymer, glycidyl ether
RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); RCT (Reactant); TEM (Technical or engineered material use); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(phenolic resin-crosslinked; storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

resistance)

IT 85954-11-6DP, 3,3',5,5'-Tetramethylbiphenol diglycidyl ether, polymers with phenolic resins 141680-29-7P 153116-34-8P 178965-58-7DP, polymers with epoxy resins 190673-07-5DP, polymers with epoxy resins 214694-40-3P 217792-29-5DP, polymers with epoxy resins
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

IT 108-46-3, 1,3-Dihydroxybenzene, uses 120-80-9, 1,2-Dihydroxybenzene, uses 123-31-9, 1,4-Dihydroxybenzene, uses 7631-86-9, Silica, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (storage-stable epoxy resin compns. for elec. packaging of semiconductor devices with good solder heat resistance)

DERWENT-ACC-NO: 2001-585161

DERWENT-WEEK: 200166

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resin composition, for sealing leadfree
semiconductor device, comprises epoxy resin, curing
agent, inorganic filler and divalent phenol compound

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC[TORA]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0311953 (November 2, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2001131390 A</u>	May 15, 2001	N/A	012	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001131390A	N/A	1999JP0311953	November 2, 1999

INT-CL (IPC): C08G059/62, C08K007/00, C08L063/00, H01L023/29,
H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001131390A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An epoxy resin composition contains (A) epoxy resin, (B) curing agent, (C) inorganic filler and (D) a specific divalent phenol compound whose content is 0.01 - 05 wt.% based on the whole resin composition.

DETAILED DESCRIPTION - (D) is a divalent phenol compound having the formula (I).

R = two of the R's are OH and the residual R's are H, amino, alkyl or carboxyl.

USE - For sealing a lead-free semiconductor device.

ADVANTAGE - The resin composition has good adhesion to semiconductor components, good storage stability and good packing properties on molding.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY RESIN COMPOSITION SEAL LEAD FREE SEMICONDUCTOR DEVICE
COMPRISE EPOXY RESIN CURE AGENT INORGANIC FILL DIVALENT PHENOL
COMPOUND

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01E2; A08-D; A08-R01; A12-E04; A12-E07C; L04-C20A; L04-F05;

EPI-CODES: U11-E02A2;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001173554

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001436227

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] To a semi-conductor member, adhesion of this invention is high, and its preservation stability is still better, and it relates to the semiconductor device which it comes to close with the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures which is excellent in the restoration nature at the time of shaping, and this constituent for the closures.

[0002]

[Description of the Prior Art] Before, the closure approach of semiconductor devices, such as diode, a transistor, IC and LSI, and a VLSI, has a resin seal in use. Since the epoxy resin constituent is generally excellent in a moldability, dimensional stability, the adhesive property, the electrical property, and the mechanical characteristic compared with other thermosetting resin, it has been widely used for the resin seal.

[0003] However, the epoxy resin constituent after the semiconductor device closure absorbs moisture to the resin seal of a semiconductor device, and there is a problem of also becoming the cause of the corrosion of a components electrode, the resin at the time of a solder reflow and exfoliation between semi-conductor members, and the crack in a resin part in it. Furthermore, although use of lead free solder is demanded from a viewpoint of an environmental problem in recent years, compared with the conventional solder containing lead, the melting point is high 30 degrees C or more, therefore the rise (260-280 degrees C) of solder reflow temperature is needed, and lead free solder serves as resin at the time of a solder reflow, and a situation which exfoliation between semi-conductor members and the crack in a resin part tend to generate.

[0004] As a solution of such a problem, the loadings of the inorganic filler in an epoxy resin constituent are made [many], and achieving low moisture absorption-ization is proposed. However, if the loadings of an inorganic filler are made [many], the fluidity in the whole epoxy resin constituent will fall. As an epoxy resin constituent flows the inside of making machine metal mold, a reaction advances. formation of the non-filling part of a package, and a void and a gold streak -- poor shaping, such as flow, is not only generated, but the fall of the adhesion between resin and a semi-conductor member took place, and it had produced the problem of the fall of the solder-proof reflow nature in the reflow conditions corresponding to lead free solder. For this reason, even if it was the case where the loadings of the minerals filler in an epoxy resin constituent were made [many], the right fluidity was secured, poor shaping of a package was prevented, adhesion was high and the method of excelling in solder-proof reflow nature was needed. Moreover, to make good preservation stability in the ordinary temperature of an epoxy resin constituent was needed from the cost reduction about refrigeration / refrigeration preservation, and the problem of workability.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above situations, and to a semi-conductor member, its adhesion is high, and its preservation stability is still better, and it aims at offer of the semiconductor device which it comes to close with the epoxy resin constituent for the

semi-conductor closures which is excellent in the restoration nature at the time of shaping, and this constituent for the closures.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said technical problem, the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures of this invention mainly has the following configurations. namely, the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures with which it is an epoxy resin (A), a curing agent (B), an inorganic filler (C), and an epoxy resin constituent for the semi-conductor closures containing the divalent phenolic compound (D) shown by the formula (I), and the content of this divalent phenolic compound (D) is characterized by being 0.01 - 0.5 % of the weight to all resin constituents -- it comes out.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained. In addition, in this invention, "weight" means "mass."

[0008] Especially if the epoxy resin (A) in this invention is a compound which has two or more epoxy groups in 1 molecule, it will not be limited, but it is a polymer a monomer, oligomer, and at large. For example, a cresol novolak mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, 4, 4'-bis(2, 3-epoxy propoxy) biphenyl, 4, 4'-screw (2, 3-epoxy propoxy) -3, 3', 5, 5'-tetramethyl biphenyl, 4, 4'-screw (2, 3-epoxy propoxy) -3, 3', 5, 5'-tetraethyl biphenyl, Biphenyl mold epoxy resins, such as 4, 4'-screw (2, 3-epoxy propoxy) -3, 3', 5, 5'-tetrabutyl biphenyl, A phenol aralkyl mold epoxy resin, 1, 5-JI (2, 3-epoxy propoxy) naphthalene, Naphthalene mold epoxy resins, such as 1, 6-JI (2, 3-epoxy propoxy) naphthalene, and a naphthol aralkyl mold epoxy resin, 3-t-butyl -2, 4'-dihydroxy - 3', 5', diglycidyl ether of a 6-trimethyl stilbene, 3-t-butyl -4, 4'-dihydroxy - 3', 5, diglycidyl ether of a 5'-trimethyl stilbene, 4, 4'-dihydroxy -3, 3', 5, the diglycidyl ether of a 5'-tetramethyl stilbene, Stilbene mold epoxy resins, such as diglycidyl ether of 4, 4'-dihydroxy -3, 3'-G t-butyl -6, and a 6'-dimethyl stilbene, A dicyclopentadiene frame content epoxy resin, a triphenylmethane color mold epoxy resin, 1, the diglycidyl ether of 4-bis(3-methyl-4 hydroxy cumyl) benzene, Bisphenol mold epoxy resins, such as 4, 4'-diglycidyl ether 2 of 4'-dihydroxy diphenyl ether, the 2-dimethyl -5, 5'-G tert-butyl -4, and 4'-dihydroxydiphenyl SUFIDO, The bisphenol A mold epoxy resin, a bisphenol female mold epoxy resin, A tetramethyl bisphenol female mold epoxy resin, a chain-like aliphatic series epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, a heterocycle type epoxy resin, a spiro ring content epoxy resin, a halogenation epoxy resin, etc. are mentioned, and it does not matter even if it uses these independently and uses two or more kinds together. Especially, it is desirable to blend the epoxy resin of two organic functions.

[0009] In this invention, 2 - 10 % of the weight is usually especially desirable as loadings of an epoxy resin (A) two to 25% of the weight to the whole epoxy resin constituent.

[0010] If curing agents (B) are an epoxy resin and a compound which reacts in this invention, it is arbitrary, but when it considers as a hardened material, the curing agent which has a phenolic hydroxyl group as a compound with low water absorption is used preferably. As an example of a curing agent of having a phenolic hydroxyl group Novolak resin, such as phenol novolak resin, cresol novolak resin, and naphthol novolak resin, Tris (hydroxyphenyl) methane, 1 and 1, 2-tris (hydroxyphenyl) ethane, The condensation compound of 1, 1, 3-tris (hydroxyphenyl) propane, a terpene, and a phenol, Even if dicyclopentadiene frame content phenol resin, phenol aralkyl resin, naphthol aralkyl resin, biphenyl frame content phenol aralkyl resin, etc. are mentioned and it uses these independently, it does not matter even if it uses two or more kinds together and uses.

[0011] In this invention, the loadings of a curing agent (B) are usually 2 - 22 % of the weight to the whole epoxy resin constituent, and are 2 - 10 % of the weight preferably. Furthermore, it is more desirable that it is desirable to contain at least one sort of resin chosen from the group which becomes a curing agent (B) from the condensation compound of a terpene and a phenol, dicyclopentadiene denaturation phenol resin, phenol aralkyl resin, naphthol aralkyl resin, and biphenyl frame content phenol aralkyl resin, and it contains further 50% of the weight or more in the amount of the whole curing agent (B) from the point that not only a fluidity but adhesion and solder-proof reflow nature are

excellent.

[0012] Furthermore, it is desirable 0.5-2, and that the compounding ratio of an epoxy resin (A) and a curing agent (B) has the chemical equivalent ratio of (B) to (A) especially in the range of 0.7-1.5 from the point of a mechanical property and humidity-tolerant reliability.

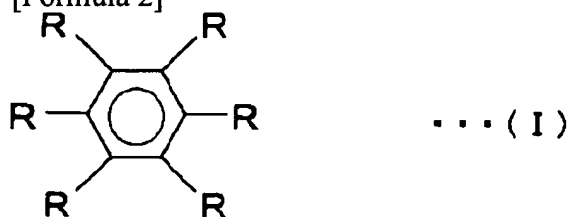
[0013] In this invention, in order to promote the hardening reaction of an epoxy resin (A) and a curing agent (B), a hardening accelerator may be used. If the reaction of an epoxy resin (A) and a curing agent (B) is promoted as a hardening accelerator, a well-known thing can be used for arbitration. As an example of a hardening accelerator, 2-methylimidazole, 2-phenylimidazole, Imidazole derivatives and those salts, such as 2-phenyl-4-methylimidazole and 2-undecylimidazole, Tertiary amine compounds, such as triethylamine, benzyl dimethylamine, and alpha methylbenzylamine, 1, 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene - 7, 1, 5-diazabicyclo (4, 3, 0) nonene, 7-methyl - Amidine compounds and those salts, such as 1, 5, and 7-TORIAZA bicyclo (4, 4, 0) decene -5, Phosphorus compounds, those salts, etc., such as triphenyl phosphine, a tris (2, 6-dimethoxy phenyl) phosphine, a tris (4-alkylphenyl) phosphine, and trialkylphosphine, are used. these hardening accelerators could use two or more sorts together, and carried out melting mixing with the curing agent (B) or epoxy resin (A) used further beforehand -- adding after mixing may be carried out.

[0014] As an inorganic filler (C) in this invention, an amorphous silica, a crystalline silica, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, an alumina, a magnesia, silicon nitride, magnesium oxide aluminum, a zirconia, zircon, clay, talc, a mica, a calcium silicate, titanium oxide, antimony oxide, asbestos, a glass fiber, etc. are mentioned. It is desirable that a configuration can also use the thing of arbitration, such as a globular shape, a letter of crushing, and fibrous, and blends the shape of a ball especially.

[0015] As loadings of an inorganic filler (C), it is 70 % of the weight or more among a resin constituent, and 80 - 95% of the weight of the range is usually desirable from the point of low hygroscopicity and a moldability. Furthermore, it is desirable that the point of excelling in a fluidity, reduction of the weld flash at the time of shaping, and the ease of dealing with it to mean particle diameter is 5-30 micrometers, and specific surface area is 2.5-5.0m²/g.

[0016] In this invention, the divalent phenolic compound (D) shown by the formula (I) is contained.

[Formula 2]



(In the above-mentioned formula (I), two of six R are a hydroxyl group.) Even if the four remaining show organic radicals, such as a hydrogen atom, an amino group, an alkyl group, and a carboxyl group, and they differ, respectively, even when they are the same, they are good.

[0017] As an example of a divalent phenolic compound (D) shown by the formula (I) in this invention 1, 2-dihydroxybenzene, 1, 3-dihydroxybenzene, 1, 4-dihydroxybenzene, 2, 5-dihydroxy benzaldehyde, 3, 4-dihydroxy benzaldehyde, 1, 2-dihydroxybenzene -3, 5-JISURUFO nick acid, 2, 3-dihydroxy benzoic acid, 2, 4-dihydroxy benzoic acid, 2, 5-dihydroxy benzoic acid, 2, 6-dihydroxy benzoic acid, 3, 4-dihydroxy benzoic acid, 3, 5-dihydroxy benzoic acid, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 3, 4-dihydroxy benzophenone, 1, a 2-dihydroxy-4-nitrobenzene, 2, 5-dihydroxy phenyl acetic acid, Although 3, 4-dihydroxy phenyl acetic acid, 2, 6-dihydroxy toluene, 3, 5-dihydroxy toluene, 2, 3-dihydroxy toluene, 3, and 4-dihydroxy toluene etc. is mentioned, it is not limited to these. Even if it uses these independently, it does not matter even if it uses two or more kinds together. Moreover, beforehand, into resin, such as a curing agent (B) and an epoxy resin (A), melting mixing may be carried out and you may use.

[0018] As an addition of a divalent phenolic compound (D) It considers as 0.01 - 0.50 % of the weight among a resin constituent, and is using the divalent phenolic compound (D) which is 0.03 - 0.20 % of the weight preferably as small quantity and an additive in this way. Also when especially the loadings of

an inorganic filler (C) are made into 75 - 95 % of the weight among a resin constituent, the restoration nature at the time of shaping is good, adhesion is high to a semi-conductor member, and the solder-proof reflow nature which used lead free solder is also good. It excels in preservation stability and the eco-friendly epoxy resin constituent for the semi-conductor closures in which flameproofing is possible can be obtained further, without including a halogen series flame retardant. If it separates from the range whose addition of a divalent phenolic compound (D) is 0.01 - 0.50 % of the weight, the above-mentioned effectiveness cannot be acquired enough.

[0019] Especially, it is desirable as a divalent phenolic compound (D) to use the divalent phenolic compound in the location where two hydroxyl groups adjoin, respectively from the above-mentioned effectiveness being acquired enough.

[0020] In this invention, it is desirable to blend coupling agents, such as a silane coupling agent and a titanate coupling agent, with an epoxy resin constituent in respect of the dependability of the semiconductor device obtained. Even if it blends a coupling agent as it is, and it carries out surface treatment to the inorganic filler (C) beforehand, it can expect the same effectiveness.

[0021] The silane coupling agent which the organic radical and the hydrolysis nature machine coupled directly with the silicon atom preferably as a coupling agent is used. Specifically Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxypropylmethyldietoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, etc. are used preferably.

[0022] Moreover, the addition of a coupling agent is usually 0.1 - 2 % of the weight to the whole epoxy resin constituent.

[0023] In the epoxy resin constituent of this invention, two or more kinds of release agents, such as a metal salt of long chain fatty acid, ester of long chain fatty acid, paraffin wax, and a silicone compound, may be used together in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0024] In the constituent of this invention, although it is not an indispensable component, a bromine compound can be blended. A bromine compound will not be limited especially if it is usually added as a flame retarder by the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures, but a well-known thing can be used for it.

[0025] As a desirable example of a bromine compound, bromine-ized epoxy resins, such as a bromine-ized bisphenol A mold epoxy resin and a bromine-ized phenol novolak mold epoxy resin, bromine-ized polycarbonate resin, bromine-ized polystyrene resin, bromine-ized polyphenylene oxide resin, tetrabromobisphenol A, decabromodiphenyl ether, etc. are mentioned, and bromine-ized epoxy resins, such as a bromine-ized bisphenol A mold epoxy resin and a bromine-ized phenol novolak mold epoxy resin, are desirable from the point of a moldability especially.

[0026] In the constituent of this invention, although it is not an indispensable component, an antimony compound can also be blended. It is not usually added as a fire-resistant assistant by the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures, and this is not limited especially, but can use a well-known thing. As a desirable example of an antimony compound, an antimony trioxide, antimony tetroxide, and antimony pentoxide are mentioned.

[0027] In the epoxy resin constituent of this invention, cross linking agents, such as damp-proof amelioration agents, such as low stress-ized agents, such as elastomers, such as ion scavengers, such as coloring agents, such as carbon black and ferrous oxide, hydrotalcites, and a bismuth system, silicone rubber, an olefin system copolymer, denaturation nitrile rubber, and denaturation polybutadiene rubber, and polyethylene, and silicone oil, and organic peroxide, can be added at arbitration.

[0028] As the manufacture approach of the resin constituent of this invention, the approach by melting kneading is used, for example, and it is usually 60-140 degrees C, for example, can manufacture by the well-known kneading approach using the extruder of a Banbury mixer, a kneader, a roll, a monopodium, or two shafts etc. The semi-conductor closure is usually presented with this resin constituent by shaping from powder, a tablet, or a liquefied condition. As an approach of closing a semiconductor device,

although the low voltage transfer-molding method is common, the injection fabricating method and compression forming are also possible. As a process condition, a resin constituent is fabricated in the molding temperature of 150-200 degrees C, compacting pressure 5 - 15MPa, and cycle time 30 - 300 seconds, for example, and a semiconductor device is manufactured by considering as the hardened material of a resin constituent. Moreover, additional heat-treatment is also performed at 100-200 degrees C in the above-mentioned moldings for 2 to 15 hours if needed.

[0029]

[Example] An example is given to below and this invention is concretely explained to it. In addition, this invention is not limited by the example hung up here.

[0030] After carrying out preliminary mixing by the mixer by the presentation ratio (weight ratio) which shows the component shown in examples 1-26 and the [examples 1-4 of comparison] table 1 in Tables 2-4, the twin screw extruder with a barrel temperature of 90 degrees C was used, for 5 minutes, after melting kneading, it cooled and ground and the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures was obtained.

[0031] a total of 30 kinds of produced constituents -- 208pinLQFP (appearance: 28x28x1.4mm, frame material:copper) -- public funds -- a mold (diameter phi of pot 18mm), and 176pinLQFP (appearance: 23x23x1.4mm, frame material:copper) -- public funds -- the package was fabricated with the low voltage transfer-molding machine on the die temperature of 175 degrees C, and the conditions for cycle time 2 minutes, using a mold (diameter phi of pot 16mm) respectively. The package restoration nature of 208pinLQFP(s) was evaluated as evaluation of preservation stability and the restoration nature at the time of shaping, the solder thermal resistance (the rate of exfoliation, external crack) of 176pinLQFP(s) was evaluated as evaluation of adhesion, and the result shown in Tables 2-4 was obtained. The detail of the evaluation approach is described below.

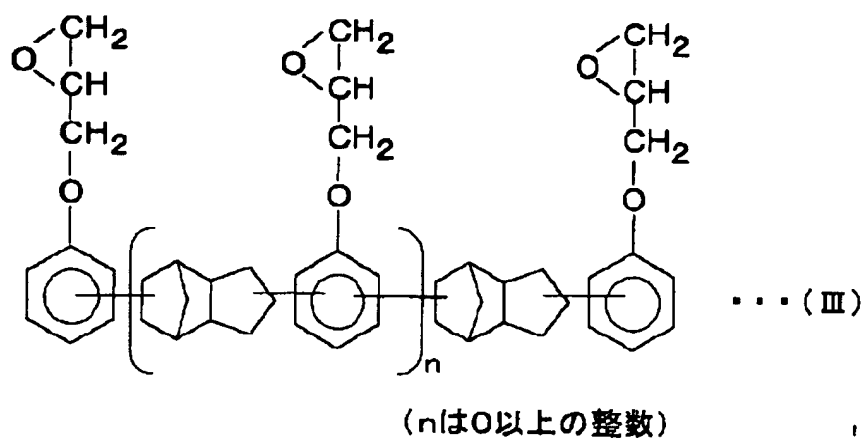
[0032] the chip according [using low voltage transfer molding about a <evaluation of package restoration nature (moldability)> constituent] the package of 208pinLQFP(s) to a viscosity rise after ten-piece shaping -- it asked for the number of packages except the defect package which being un-filled up generated in a variation rate, fluid lack, etc. obtained good.

[0033] the chip save a <evaluation of package restoration nature (preservation stability)> constituent on condition that 30 degrees C and 50%RH for 72 hours, and according the package of 208pinLQFP(s) to a viscosity rise after ten-piece shaping using low voltage transfer molding -- it asked for the number of packages except the defect package which being un-filled up generated in a variation rate, fluid lack, etc. obtained good.

[0034] Eight packages of 176pinLQFP(s) obtained by <evaluation of solder thermal resistance> shaping were stiffened at 175 degrees C for 4 hours, and were heat-treated for 10 seconds at 260 degrees C after humidification processing using IR reflow furnace by 85 degrees C, 60%RH, and the conditions of 168 hours. It asked for the rate of exfoliation (%) from the area from which the die pad rear face was observed using the supersonic detector, and exfoliation has produced the subsequent package to the whole surface product on the rear face of a die pad. Moreover, the package appearance was observed by viewing and the constituent with which fitness (O) and an external crack generated the constituent which an external crack did not generate was made into the defect (x).

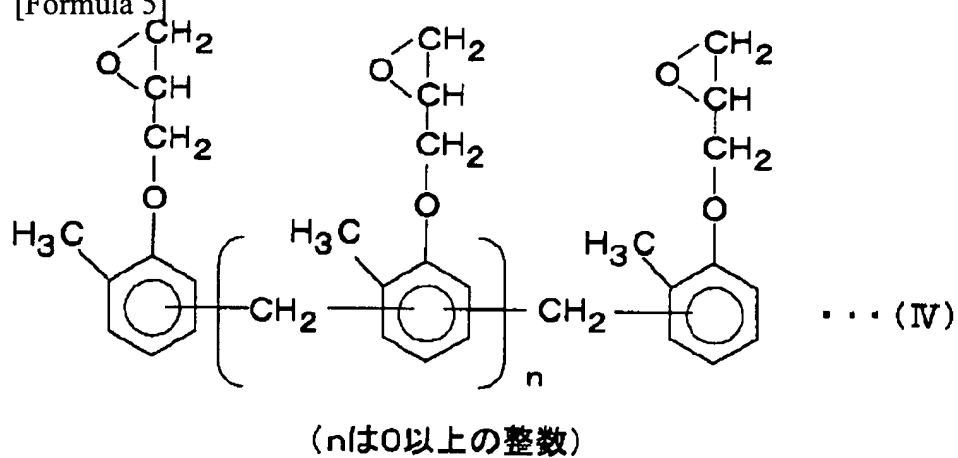
[0035]

[Table 1]



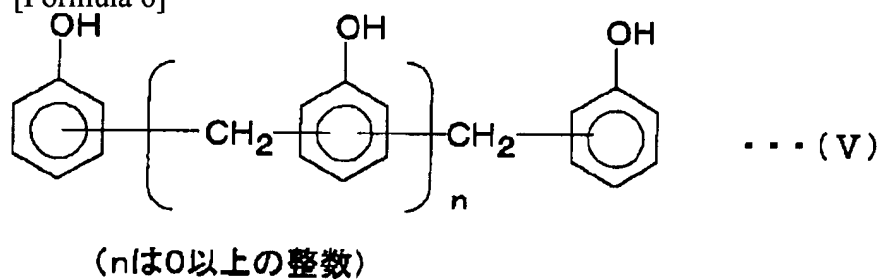
[0038]

[Formula 5]



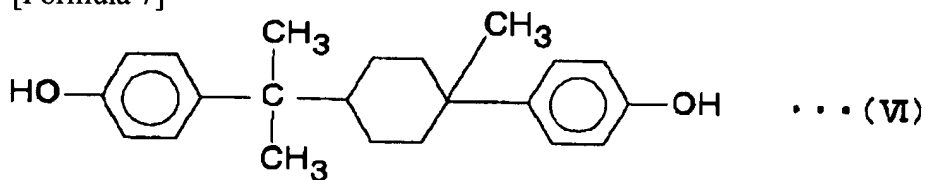
[0039]

[Formula 6]



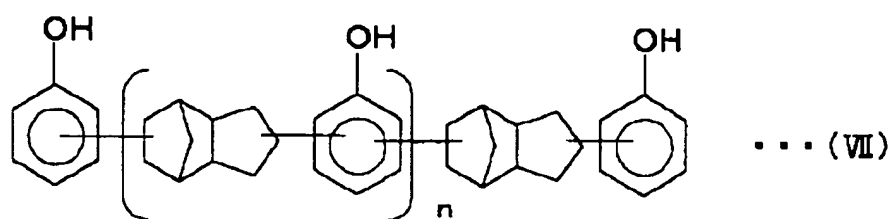
[0040]

[Formula 7]



[0041]

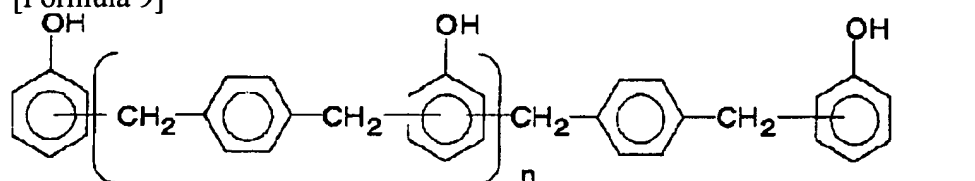
[Formula 8]



(nは0以上の整数)

[0042]

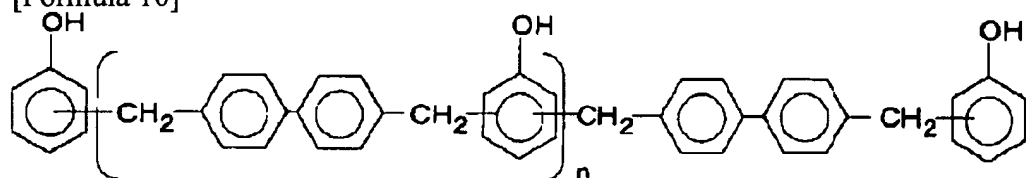
[Formula 9]



(nは0以上の整数)

[0043]

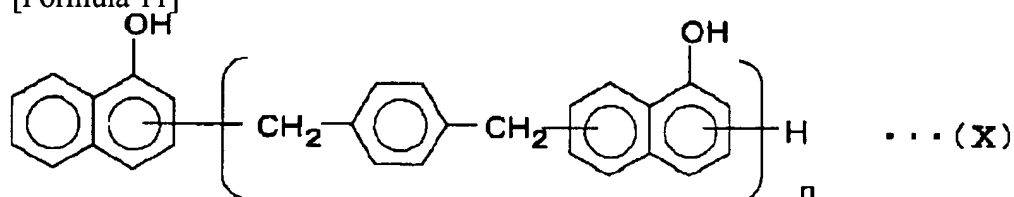
[Formula 10]



(nは0以上の整数)

[0044]

[Formula 11]



(nは0以上の整数)

[0045]

[Table 2]

表2

名称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
エポキシ樹脂1	4.8	4.8	4.2	4.2	4.2	4.2	9.6	1.1	—	—
エポキシ樹脂2	—	—	—	—	—	—	—	—	8.6	—
エポキシ樹脂3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.9
硬化剤1	—	—	—	—	—	—	—	—	3.6	4.4
硬化剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤4	—	—	3.8	3.8	3.8	3.9	8.8	1.1	—	—
硬化剤5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤6	5.4	5.4	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材1	87.0	87.0	90.0	90.0	90.0	90.0	78.0	96.0	85.0	85.0
無機充填材2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物1	0.15	0.05	0.10	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物2	—	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物3	—	0.10	—	—	0.10	0.03	0.15	0.05	0.15	0.15
硬化促進剤1	0.25	0.25	0.20	0.20	0.20	0.17	0.35	0.05	0.25	0.15
硬化促進剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面処理剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
難燃剤	0.3	0.3	—	—	—	—	0.6	—	0.3	0.3
難燃助剤	0.4	0.4	—	—	—	—	0.8	—	0.4	0.4
着色剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パッケージ充填性(成型性)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
パッケージ充填性(保存安定性)	8	10	8	9	10	9	10	7	10	10
半田耐熱性(剥離率)	18.7	16.2	3.2	2.6	1.8	2.8	39.1	2.7	38.9	46.3
半田耐熱性(外部クズック)	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×

[0046]

[Table 3]

表3

名称	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
エポキシ樹脂1	—	—	4.6	4.6	4.2	4.2	4.2	4.2	3.9	3.8
エポキシ樹脂2	7.6	—	2.3	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂3	—	6.7	—	2.1	—	—	—	—	—	—
硬化剤1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤2	4.6	5.6	5.3	5.6	—	—	—	—	—	—
硬化剤3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤5	—	—	—	—	3.8	3.8	3.8	3.8	4.1	—
硬化剤6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材1	85.0	85.0	85.0	85.0	—	—	—	—	90.0	90.0
無機充填材2	—	—	—	—	90.0	—	—	—	—	—
無機充填材3	—	—	—	—	—	90.0	63.0	—	—	—
無機充填材4	—	—	—	—	—	—	27.0	90.0	—	—
2価フェノール化合物1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
硬化促進剤1	0.25	0.15	0.25	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硬化促進剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面処理剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
難燃剤	0.3	0.3	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—
難燃助剤	0.4	0.4	0.4	0.4	—	—	—	—	—	—
着色剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パッケージ充填性(成型性)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
パッケージ充填性(保存安定性)	10	10	10	10	8	10	10	8	10	10
半田耐熱性(剥離率)	29.7	32.3	22.1	26.9	8.7	20.6	12.6	22.1	1.9	1.9
半田耐熱性(外部クラック)	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○

[0047]

[Table 4]

表4

名称	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂1	4.6	4.1	4.3	4.4	4.1	4.2	3.9	4.2	—	—
エポキシ樹脂2	—	—	—	—	—	—	—	—	7.7	—
エポキシ樹脂3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.9
硬化剤1	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤2	2.4	—	—	3.6	—	—	—	—	—	5.6
硬化剤3	—	—	3.7	—	3.6	—	—	—	—	—
硬化剤4	—	2.3	—	—	—	3.8	3.6	3.9	—	—
硬化剤5	—	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材1	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	85.0	85.0
無機充填材2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物1	—	—	—	—	—	—	0.60	—	—	—
2価フェノール化合物2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物3	0.10	0.10	0.10	0.10	0.30	0.15	—	—	—	—
硬化促進剤1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30	—	0.20	0.20	0.20	0.10
硬化促進剤2	—	—	—	—	—	0.15	—	—	—	—
表面処理剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
難燃剤	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.3
難燃助剤	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	0.4
着色剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パッケージ充填性(成型性)	10	10	10	10	10	10	10	8	7	7
パッケージ充填性(保存安定性)	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0
半田耐熱性(剥離率)	2.1	1.6	1.7	1.8	2.1	0.9	86.0	100.0	100.0	100.0
半田耐熱性(外部クラック)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0048] As shown in the example of Tables 2-4, the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures which is the range whose addition of a divalent phenolic compound is 0.01 - 0.50 % of the weight has a small rate of exfoliation in evaluation of solder thermal resistance at temperature higher

than before, it does not have generating of an external crack, either and a moldability and its preservation stability are good in evaluation of package restoration nature. That is, it turns out that it excels in adhesion, the restoration nature at the time of shaping, and preservation stability.

[0049]

[Effect of the Invention] According to this invention, the semiconductor device which it comes to close with the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures which adhesion is high, and whose preservation stability is still better, and is excellent also in the reflow conditions especially corresponding to lead free solder to a semi-conductor member at the restoration nature at the time of shaping, and this constituent for the closures can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

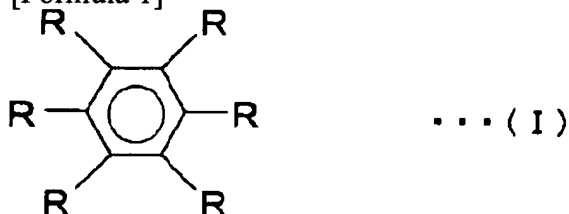
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures with which it is an epoxy resin (A), a curing agent (B), an inorganic filler (C), and an epoxy resin constituent for the semi-conductor closures containing the divalent phenolic compound (D) shown by the formula (I), and the content of this divalent phenolic compound (D) is characterized by being 0.01 - 0.5 % of the weight to all resin constituents.

[Formula 1]



(In the above-mentioned formula (I), two of six R are a hydroxyl group.) Even if the four remaining show organic radicals, such as a hydrogen atom, an amino group, an alkyl group, and a carboxyl group, and they differ, respectively, even when they are the same, they are good.

[Claim 2] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 characterized by containing at least one sort chosen from the group which a curing agent (B) becomes from the condensation compound of a terpene and a phenol, dicyclopentadiene denaturation phenol resin, phenol aralkyl resin, naphthol aralkyl resin, and biphenyl frame content phenol aralkyl resin.

[Claim 3] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 or 2 characterized by there being two hydroxyl groups of a divalent phenolic compound (D) shown by the formula (I) in the location which adjoins, respectively.

[Claim 4] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 to 3 characterized by the mean particle diameter of an inorganic filler (C) being 5-30 micrometers.

[Claim 5] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 to 4 characterized by the specific surface area of an inorganic filler (C) being 2.5-5.0m²/g.

[Claim 6] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 to 5 characterized by being an object for semiconductor devices corresponding to lead free solder.

[Claim 7] The semiconductor device characterized by coming to carry out the closure of the semiconductor device with the hardened material of the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 to 6.

[Claim 8] The semiconductor device corresponding to the lead free solder characterized by coming to carry out the closure of the semiconductor device with the hardened material of the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 to 6.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-131390

(P2001-131390A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	B 4 J 0 0 2 C 4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 M 1 0 9
C 0 8 K 7/00		C 0 8 K 7/00	
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-311953

(22)出願日 平成11年11月2日(1999.11.2)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 古関 正賢

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 本田 史郎

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 黒木 基弘

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物ならびに半導体装置

(57)【要約】

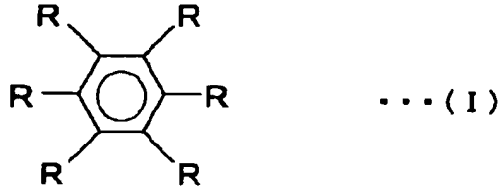
【課題】半導体部材に対して密着性が高く、さらに、保存安定性が良好で、成形時の充填性に優れる半導体封止用エポキシ樹脂組成物、および該封止用組成物で封止してなる半導体装置を提供すること。

【解決手段】エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、無機充填材(C)、式(I)で示される2価のフェノール化合物(D)を含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、該2価のフェノール化合物(D)の含有量が全樹脂組成物に対して0.01~0.5重量%であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、無機充填材(C)、式(I)で示される2価のフェノール化合物(D)を含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、該2価のフェノール化合物(D)の含有量が全樹脂組成物に対して0.01~0.5重量%であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【化1】



(上記式(I)において、6つのRのうち2つは水酸基である。残りの4つは水素原子、アミノ基、アルキル基、カルボキシ基等の有機基を示し、それぞれ異なっているとしても同一でもよい。)

【請求項2】 硬化剤(B)が、テルペンとフェノールの縮合化合物、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェノールアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂およびビフェニル骨格含有フェノールアララルキル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 式(I)で示される2価のフェノール化合物(D)の2つの水酸基が、それぞれ隣接する位置にあることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 無機充填材(C)の平均粒径が5~30 μ mであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 無機充填材(C)の比表面積が2.5~5.0 m^2/g であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 鉛フリー半田対応半導体装置用であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物により半導体素子が封止されることを特徴とする半導体装置。

【請求項8】 請求項1~6に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物により半導体素子が封止されることを特徴とする鉛フリー半田対応半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体部材に対して密着性が高く、さらに、保存安定性が良好で、成形時の充填性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物、および該封止用組成物で封止してなる半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ダイオード、トランジスタ、IC、LSI、超LSIなど半導体装置の封止方法は樹脂封止が主流である。樹脂封止には、一般的にエポキシ樹脂組成物が他の熱硬化性樹脂に比べて成形性、寸法安定性、接着性、電気特性、機械特性に優れているため、広く用いられてきた。

【0003】 しかし、半導体装置の樹脂封止には、半導体装置封止後のエポキシ樹脂組成物が吸湿し、部品電極の腐食や、半田リフロー時の樹脂と半導体部材間での剥離、樹脂部分でのクラックの原因にもなるという問題がある。さらに、近年、環境問題の観点から鉛フリー半田の使用が要求されているが、鉛フリー半田は従来の鉛入り半田に比べ融点が30℃以上高く、そのため半田リフロー温度の上昇(260~280℃)が必要となり、半田リフロー時の樹脂と半導体部材間での剥離、樹脂部分でのクラックが発生しやすい状況となっている。

【0004】 このような問題の解決策として、エポキシ樹脂組成物中の無機充填材の配合量を多くし、低吸湿化をはかることが提案されている。しかし、無機充填材の配合量を多くすると、エポキシ樹脂組成物全体での流動性が低下し、エポキシ樹脂組成物が成形機金型内を流動する途中において反応が進行してしまい、パッケージの未充填部分の形成や、ボイド、金線流れ等の成形不良が発生するばかりでなく、樹脂と半導体部材間での密着性の低下が起こり、鉛フリー半田に対応したリフロー条件での耐半田リフロー性の低下という問題を生じていた。このため、エポキシ樹脂組成物中の無機質充填材の配合量を多くした場合であっても、良流動性を確保し、パッケージの成形不良を防ぎ、密着性が高く、耐半田リフロー性に優れた方法が必要とされていた。また、エポキシ樹脂組成物の常温での保存安定性を良好にすることが、冷凍・冷蔵保存に関するコスト削減や、作業性の問題から必要とされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような事情に鑑みなされたものであり、半導体部材に対して密着性が高く、さらに保存安定性が良好で、成形時の充填性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物、および該封止用組成物で封止してなる半導体装置の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記課題を達成するため、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は主として次のような構成を有する。すなわち、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、無機充填材(C)、式(I)で示される2価のフェノール化合物(D)を含有する半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、該2価のフェノール化合物(D)の含有量が全樹脂組成物に対して0.01~0.5重量%であることを特徴とする半導体封止

用エポキシ樹脂組成物、である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0008】本発明におけるエポキシ樹脂(A)は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、モノマー、オリゴマー、ポリマー全般である。例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетраметилбифенил、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетраэтилбифенил、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-тетрабутилбифенилなどのビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラールキル型エポキシ樹脂、1,5-ジ(2,3-エポキシプロポキシ)ナフタレン、1,6-ジ(2,3-エポキシプロポキシ)ナフタレン、ナフトールアラールキル型エポキシ樹脂などのナフタレン型エポキシ樹脂、3-tert-ブチル-2,4'-ジヒドロキシ-3',5',6-триметилстиролбензидинのジグリシジルエーテル、3-tert-ブチル-4,4'-ジヒドロキシ-3',5',5'-триметилстиролбензидинのジグリシジルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-тетраметилстиролбензидинのジグリシジルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-tert-ブチル-6,6'-ジметилстиролбензидинなどのスチロルベン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、1,4-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシシクロペンタジエン)のジグリシジルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルのジグリシジルエーテル、2,2-ジメチル-5,5'-ジ-tert-ブチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスフィドなどのビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂、鎖状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂およびハロゲン化エポキシ樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種類以上併用してもかまわない。なかでも、2官能のエポキシ樹脂を配合することが好ましい。

【0009】本発明において、エポキシ樹脂(A)の配合量としては、エポキシ樹脂組成物全体に対して通常2~25重量%、特に2~10重量%が好ましい。

【0010】本発明において硬化剤(B)は、エポキシ樹脂と反応する化合物であれば任意であるが、硬化物とした場合に吸水率が低い化合物としてフェノール性水酸

基を有する硬化剤が好ましく用いられる。フェノール性水酸基を有する硬化剤の具体例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂などのノボラック樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2-トリス(ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、テルペンとフェノールの縮合化合物、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ナフトールアラールキル樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールアラールキル樹脂、などが挙げられ、これらを単独で用いても、2種類以上併用して用いてもかまわない。

【0011】本発明において、硬化剤(B)の配合量はエポキシ樹脂組成物全体に対して通常2~22重量%であり、好ましくは2~10重量%である。さらに、硬化剤(B)には、テルペンとフェノールの縮合化合物、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ナフトールアラールキル樹脂およびビフェニル骨格含有フェノールアラールキル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有することが、流動性ばかりでなく、密着性、耐半田リフロー性が優れる点から好ましく、さらに硬化剤(B)の全重量のうち50重量%以上含有することがより好ましい。

【0012】さらには、エポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の配合比は、機械的性質および耐湿信頼性の点から(A)に対する(B)の化学当量比が0.5~2、特に0.7~1.5の範囲にあることが好ましい。

【0013】本発明において、エポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)の硬化反応を促進するために硬化促進剤を用いてもよい。硬化促進剤としてはエポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)との反応を促進するものであれば公知のものを任意に使用できる。硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾールなどのイミダゾール類およびそれらの塩、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルアミンなどの3級アミン化合物、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ(4,4,0)デセン-5などのアミジン化合物およびそれらの塩、トリフェニルホスフィン、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-アルキルフェニル)ホスフィン、トリアルキルホスフィンなどリン化合物およびそれらの塩などが用いられる。これらの硬化促進剤は2種以上を併用しても良く、さらには予め使用する硬化剤(B)またはエポキシ樹脂(A)と溶融混合させた後添加しても良い。

【0014】本発明における無機充填材(C)としては、非晶性シリカ、結晶性シリカ、炭酸カルシウム、炭

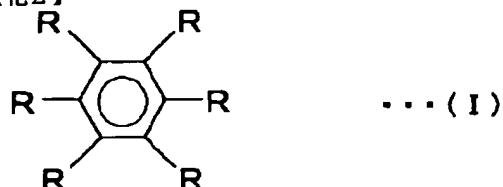
酸マグネシウム、アルミナ、マグネシア、窒化珪素、酸化マグネシウムアルミニウム、ジルコニア、ジルコン、クレー、タルク、マイカ、珪酸カルシウム、酸化チタン、酸化アンチモン、アスベスト、ガラス繊維などが挙げられる。形状も球状、破碎状、繊維状など任意のものが使用でき、なかでも球状を配合することが好ましい。

【0015】無機充填材(C)の配合量としては、通常、樹脂組成物中70重量%以上であり、低吸湿性、成形性の点から、80~95重量%の範囲が好ましい。さらに、流動性、成形時のバリの低減、取り扱い易さに優

れる点から、平均粒径が5~30 μm 、比表面積が2.5~5.0 m^2/g であることが好ましい。

【0016】本発明においては、式(I)で示される2価のフェノール化合物(D)を含有する。

【化2】



(上記式(I)において、6つのRのうち2つは水酸基である。残りの4つは水素原子、アミノ基、アルキル基、カルボキシル基等の有機基を示し、それぞれ異なっている場合でもよい。)

【0017】本発明における式(I)で示される2価のフェノール化合物(D)の具体例としては、1,2-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,4-ジヒドロキシベンゼン、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルフォニックアシッド、2,3-ジヒドロキシベンゾイックアシッド、2,4-ジヒドロキシベンゾイックアシッド、2,5-ジヒドロキシベンゾイックアシッド、2,6-ジヒドロキシベンゾイックアシッド、3,4-ジヒドロキシベンゾイックアシッド、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、1,2-ジヒドロキシ-4-ニトロベンゼン、2,5-ジヒドロキシフェニルアセティックアシッド、3,4-ジヒドロキシフェニルアセティックアシッド、2,6-ジヒドロキシトルエン、3,5-ジヒドロキシトルエン、2,3-ジヒドロキシトルエン、3,4-ジヒドロキシトルエンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらを単独で用いても、2種類以上併用してもかまわない。また、あらかじめ、硬化剤(B)、エポキシ樹脂(A)等の樹脂中に溶解混合させて用いてもかまわない。

【0018】2価のフェノール化合物(D)の添加量としては、樹脂組成物中0.01~0.50重量%とする

ものであり、好ましくは0.03~0.20重量%であるこのように、2価のフェノール化合物(D)を少量、添加剤として用いることで、特に無機充填材(C)の配合量を樹脂組成物中75~95重量%とした場合にも、成形時の充填性が良く、半導体部材に対して密着性が高く、鉛フリー半田を用いた耐半田リフロー性も良好で、保存安定性に優れ、さらに、ハロゲン系難燃剤を含まずに難燃化が可能な環境対応型の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得ることができる。2価のフェノール化合物(D)の添加量が0.01~0.50重量%の範囲から外れると、上記効果を十分得ることができない。

【0019】特に、2価のフェノール化合物(D)として、2つの水酸基がそれぞれ隣接する位置にある2価のフェノール化合物を用いることが、上記効果が十分得られることから好ましい。

【0020】本発明において、エポキシ樹脂組成物にシランカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤を配合しておくことが、得られる半導体装置の信頼性の点で好ましい。カップリング剤はそのまま配合しても、あらかじめ無機充填材(C)に表面処理しておいても同様の効果が期待できる。

【0021】カップリング剤としては、好ましくは有機基および加水分解性基が珪素原子に直接結合したシランカップリング剤が使用され、具体的には、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシランなどが好ましく用いられる。

【0022】また、カップリング剤の添加量は通常、エポキシ樹脂組成物全体に対し、0.1~2重量%である。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、長鎖脂肪酸の金属塩、長鎖脂肪酸のエステル、パラフィンワックス、シリコーン化合物などの離型剤を2種類以上併用してもかまわない。

【0024】本発明の組成物では、必須成分ではないがブロム化合物を配合できる。ブロム化合物は、通常半導体封止用エポキシ樹脂組成物に難燃剤として添加されるものであれば特に限定されず、公知のものが使用できる。

【0025】ブロム化合物の好ましい具体例としては、ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのブロム化エポキシ樹脂、ブロム化ポリカーボネート樹脂、ブロム化ポリスチレン樹脂、ブロム化ポリフェニレンオキサイド樹

脂、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルエーテルなどが挙げられ、なかでも、ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのブロム化エポキシ樹脂が、成形性の点から好ましい。

【0026】本発明の組成物では、必須成分ではないがアンチモン化合物を配合することもできる。これは通常半導体封止用エポキシ樹脂組成物に難燃助剤として添加されるもので、特に限定されず、公知のものが使用できる。アンチモン化合物の好ましい具体例としては、三酸化

アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンが挙げられる。

【0027】本発明のエポキシ樹脂組成物には、カーボンプラック、酸化鉄などの着色剤、ハイドロタルサイト類、ビスマス系などのイオン捕捉剤、シリコーンゴム、オレフィン系共重合体、変性ニトリルゴム、変性ポリブタジエンゴム、などのエラストマー、ポリエチレンなどの低応力化剤、シリコーンオイルなどの耐湿性改良剤、および有機過酸化物などの架橋剤を任意に添加することができる。

【0028】本発明の樹脂組成物の製造方法としては、例えば熔融混練による方法が用いられ、通常は60～140℃で、たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸もしくは二軸の押出機などを用いた公知の混練方法により製造できる。この樹脂組成物は通常、粉末、タブレットまたは液状の状態から、成形によって半導体封止に供される。半導体素子を封止する方法としては、低圧トランスファー成形法が一般的であるがインジェクション成形法や圧縮成形法も可能である。成形条件としては、例えば樹脂組成物を成形温度150～200℃、成形圧力5～15MPa、成形時間30～300秒で成形し、樹脂組成物の硬化物とすることによって半導体装置が製造される。また、必要に応じて上記成形物を100～200℃で2～15時間、追加加熱処理も行われる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、ここに掲げる実施例によって限定されるものではない。

【0030】【実施例1～26、比較例1～4】表1に示

す成分を、表2～4に示す組成比(重量比)でミキサーにより予備混合した後、バレル温度90℃の二軸押出機を用いて5分間熔融混練後、冷却・粉碎し、半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。

【0031】作製した合計30種類の組成物について、208pinLQFP(外形:28×28×1.4mm、フレーム材料:銅)用金型(ポット径φ18mm)、176pinLQFP(外形:23×23×1.4mm、フレーム材料:銅)用金型(ポット径φ16mm)をそれぞれ用いて、低圧トランスファー成形機で、金型温度175℃、成形時間2分の条件でパッケージを成形した。保存安定性および成形時の充填性の評価として208pinLQFPのパッケージ充填性を、密着性の評価として176pinLQFPの半田耐熱性(剥離率、外部クラック)を評価し、表2～4に示す結果を得た。評価方法の詳細を以下に記す。

【0032】<パッケージ充填性(成形性)の評価>組成物について、低圧トランスファー成形を用いて208pinLQFPのパッケージを10個成形後、粘度上昇によるチップ変位や流動性の不足等で未充填が発生した不良パッケージを除く、良好に得られたパッケージ数を求めた。

【0033】<パッケージ充填性(保存安定性)の評価>組成物を30℃、50%RHの条件で72時間保存し、低圧トランスファー成形を用いて208pinLQFPのパッケージを10個成形後、粘度上昇によるチップ変位や流動性の不足等で未充填が発生した不良パッケージを除く、良好に得られたパッケージ数を求めた。

【0034】<半田耐熱性の評価>成形により得られた176pinLQFPのパッケージ8個を175℃で4時間硬化させ、85℃、60%RH、168時間の条件で加湿処理後、IRリフロー炉を用いて260℃で10秒間加熱処理した。その後のパッケージを、超音波探傷機を使用してダイパッド裏面を観察し、ダイパッド裏面の全面積に対し剥離が生じている面積から剥離率(%)を求めた。また、目視によりパッケージ外観を観察し、外部クラックの発生しなかった組成物は良好(○)、外部クラックの発生した組成物は不良(×)とした。

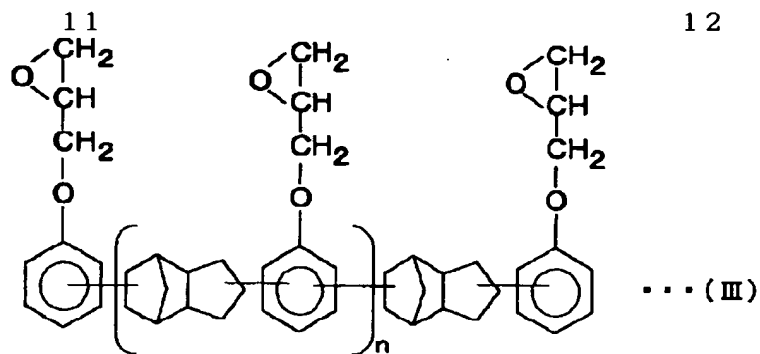
【0035】

【表1】

(7)

特開2001-131390

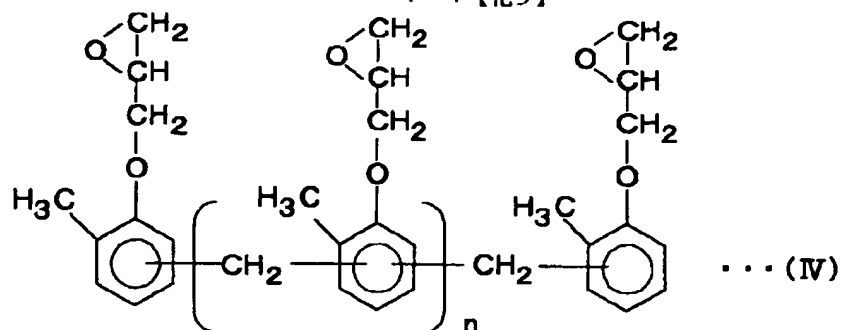
12



(nは0以上の整数)

【0038】

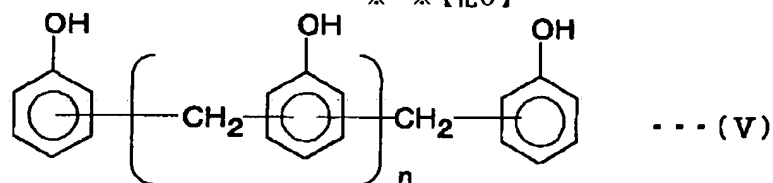
* * 【化5】



(nは0以上の整数)

【0039】

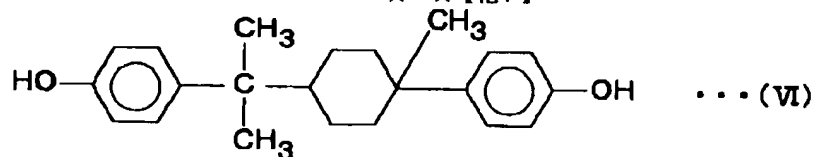
※ ※ 【化6】



(nは0以上の整数)

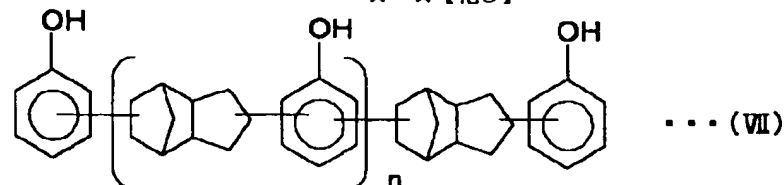
【0040】

★ ★ 【化7】



【0041】

☆ ☆ 【化8】



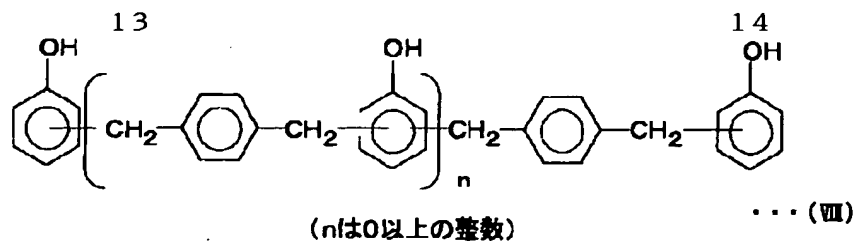
(nは0以上の整数)

【0042】

◆50◆ 【化9】

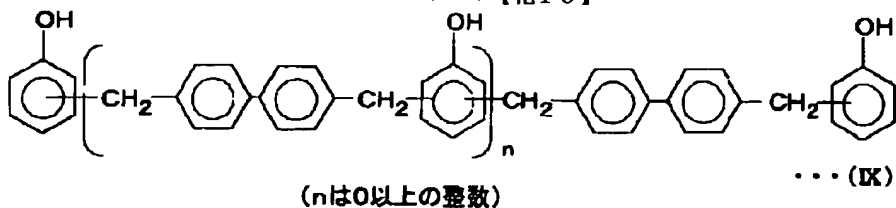
(8)

特開2001-131390



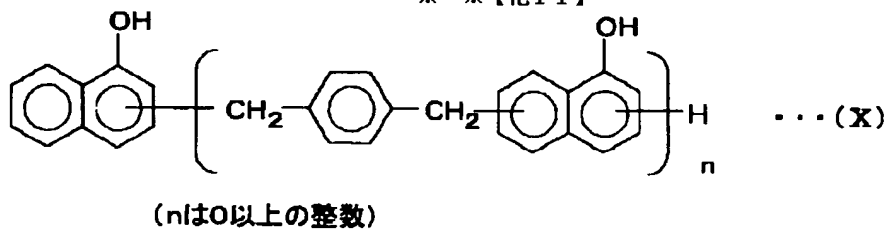
【0043】

※ ※【化10】



【0044】

※ ※【化11】



【0045】

★ ★【表2】

表2

名称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
エポキシ樹脂1	4.8	4.8	4.2	4.2	4.2	4.2	9.6	1.1	—	—
エポキシ樹脂2	—	—	—	—	—	—	—	—	8.6	—
エポキシ樹脂3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.9
硬化剤1	—	—	—	—	—	—	—	—	3.6	4.4
硬化剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤4	—	—	3.8	3.8	3.8	3.9	8.8	1.1	—	—
硬化剤5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤6	5.4	5.4	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材1	87.0	87.0	90.0	90.0	90.0	90.0	78.0	96.0	85.0	85.0
無機充填材2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物1	0.15	0.05	0.10	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物2	—	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物3	—	0.10	—	—	0.10	0.03	0.15	0.05	0.15	0.15
硬化促進剤1	0.25	0.25	0.20	0.20	0.20	0.17	0.35	0.05	0.25	0.15
硬化促進剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面処理剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
難燃剤	0.3	0.3	—	—	—	—	0.6	—	0.3	0.3
難燃助剤	0.4	0.4	—	—	—	—	0.8	—	0.4	0.4
着色剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パッケージ充填性(成型性)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
パッケージ充填性(保存安定性)	8	10	8	9	10	9	10	7	10	10
半田耐熱性(剝離率)	18.7	16.2	3.2	2.6	1.8	2.8	39.1	2.7	38.9	46.3
半田耐熱性(外部クワック)	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×

【0046】

* * 【表3】

17

18

表3

名称	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
エポキシ樹脂1	—	—	4.6	4.6	4.2	4.2	4.2	4.2	3.9	3.8
エポキシ樹脂2	7.6	—	2.3	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ樹脂3	—	6.7	—	2.1	—	—	—	—	—	—
硬化剤1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤2	4.6	5.6	5.3	5.6	—	—	—	—	—	—
硬化剤3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤4	—	—	—	—	3.8	3.8	3.8	3.8	—	—
硬化剤5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.1	—
硬化剤6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.2
無機充填材1	85.0	85.0	85.0	85.0	—	—	—	—	90.0	90.0
無機充填材2	—	—	—	—	90.0	—	—	—	—	—
無機充填材3	—	—	—	—	—	90.0	63.0	—	—	—
無機充填材4	—	—	—	—	—	—	27.0	90.0	—	—
2価フェノール化合物1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
硬化促進剤1	0.25	0.15	0.25	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硬化促進剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面処理剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
難燃剤	0.3	0.3	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—
難燃助剤	0.4	0.4	0.4	0.4	—	—	—	—	—	—
着色剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
離型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
バックエッジ充填性(成型性)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
バックエッジ充填性(保存安定性)	10	10	10	10	8	10	10	8	10	10
半田耐熱性(剝離率)	29.7	32.3	22.1	26.9	8.7	20.6	12.6	22.1	1.9	1.9
半田耐熱性(外部クラック)	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○

【0047】

* * 【表4】

19

20

表4

名称	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂1	4.6	4.1	4.3	4.4	4.1	4.2	3.9	4.2	—	—
エポキシ樹脂2	—	—	—	—	—	—	—	—	7.7	—
エポキシ樹脂3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.9
硬化剤1	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤2	2.4	—	—	3.6	—	—	—	—	4.7	5.6
硬化剤3	—	—	3.7	—	3.6	—	—	—	—	—
硬化剤4	—	2.3	—	—	—	3.8	3.6	3.9	—	—
硬化剤5	—	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材1	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	85.0	85.0
無機充填材2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
無機充填材4	—	—	—	—	—	—	0.60	—	—	—
2価フェノール化合物1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2価フェノール化合物2	0.10	0.10	0.10	0.10	0.30	0.15	—	—	—	—
2価フェノール化合物3	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30	—	0.20	0.20	0.20	0.10
硬化促進剤1	—	—	—	—	—	0.15	—	—	—	—
硬化促進剤2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面処理剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
難燃剤	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.3
難燃助剤	—	—	—	—	—	—	—	—	0.4	0.4
着色剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
解型剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
パッケージ充填性(成型性)	10	10	10	10	10	10	10	8	7	7
パッケージ充填性(保存安定性)	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0
半田耐熱性(剝離率)	2.1	1.6	1.7	1.8	2.1	0.9	86.0	100.0	100.0	100.0
半田耐熱性(外部クラック)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

【0048】表2～4の実施例に示すように、2価のフェノール化合物の添加量が0.01～0.50重量%の範囲である半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、従来より高い温度での半田耐熱性の評価において剝離率が小さく、外部クラックの発生もなく、パッケージ充填性の評価において成形性、保存安定性が良い。すなわち、密着*50

*性、成形時の充填性、保存安定性に優れることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、特に鉛フリー半田に対応したリフロー条件でも半導体部材に対して密着性が高く、さらに、保存安定性が良好で、成形時の充填性に優

れる半導体封止用エポキシ樹脂組成物、および該封止用

組成物で封止してなる半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 23/31

Fターム(参考) 4J002 CC032 CC042 CC052 CC072
 CD011 CD021 CD041 CD051
 CD061 CD071 CD121 DE076
 DE096 DE126 DE136 DE146
 DE236 DJ006 DJ016 DJ026
 DJ036 DJ046 DJ056 DL006
 EJ027 EN107 EX000 FA046
 FA086 FD016 FD090 FD130
 FD142 FD150 FD160 GJ02
 GQ05
 4J036 AA01 DA01 DB05 DB16 DB22
 DC12 FA01 FB06 JA07
 4M109 AA01 BA01 CA21 EA02 EA03
 EB02 EB03 EB06 EB12 EB16
 EB18 EC03 EC09 EC14 EC20